# 不均一電子ガスの理論

広大工　　大坂之雄

Hohenberg と Kohn[1)] は，外部ポテンシャル $v(r)$（$r$: 座標）の下の相互作用している電子ガスのエネルギーは，電子密度 $n(r)$ の unique−functionalのことを示した。これを $E_v[n]$ とし，

$$E_v[n] = \int v(r)n(r)dr + \frac{1}{2}\int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|}dr\,dr' + G[n] \qquad (1)$$

とおく。$G[n]$ は，$v$ と独立な $n$ の functional である。$G[n]$ の誘電率で表される部分は，HKにて，既に見出されており，次の形をとる。

$$G[n] = \frac{1}{2}\int K(r-r' : n(\frac{r+r'}{2}))(n(r)-n(r'))^2 dr\,dr' \qquad (2)$$

ここに　$$K(r:n) \equiv \sum_g \frac{2\pi}{q^2}\frac{e^{-iq\cdot r}}{(\varepsilon(q:n)-1)} \qquad (3)$$

$\varepsilon(q:n)$ は，$n$ の densityをもつ jellium model の波数 $q$ の静的誘電率である。（単位系は，atomic unit である。）非線型誘電率でまとめられる $G[n]$ の一般的な表式は，筆者[2)]により得られている。

$HK$ は，$E_v[n]$ が与へられた $v$ の下で正しい $n(r)$ に対して極値をとることを示している。Kohn と Shame[3)] は，上述の変分原理の代りに，正しい $n(r)$ を定める次の自己無撞着な方程式を提案している。

$$\left.\begin{aligned} n(r) &= \sum_{i\,(\mathrm{occupied})} |\Psi_i(r)|^2 \\ \Big[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(r) &+ \int \frac{n(r')}{|r-r'|}dr' + \frac{\delta G[n]}{\delta n(r)}\Big]\Psi_i(r) = \varepsilon_i\Psi_i(r) \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

筆者は，(4)の形式的正当化は，未だ存在しないと思う。(4)の代りに $HK$ の変分原理にのみ基づいて議論をする。

(1)と変分原理より，形式的な一般化された次のThomas-Fermi方程式を得る。

$$4\pi n(\boldsymbol{r}) = \nabla^2 [\, v(\boldsymbol{r}) + \frac{\delta G[n]}{\delta n(\boldsymbol{r})} ] \tag{5}$$

(5)の式の応用と，Kohn-Shameの方程式(4)との差について，以下で論ずる。jellium modelの境界をもつ金属中のFriedel 振動が，(5)と(2)のHKの表式より論じられ得る。境界に垂直な座標軸を$x$とすると，金属内で$x>0$として，$x\to+\infty$で$n(x)$は次の形をとる。

$$n(x) = n_0 (\,1 + \frac{\cos 2k_F x}{4k_T^2 x^2}\,) \tag{6}$$

$k_F$は，bulk density $n_0$に対応するフェルミ波数である $k_T^{-1}$ に，Thomas-Fermiのscreening radiusである。かんたんのため，$\epsilon(q:n)$としてRPAの値をとった。一方，KohnとShame の扱いでは，(6)と対照的に

$$n(x) = n_0 \left(1 + \frac{3\cos 2k_F x}{4k_T^2 x^2}\right) \tag{7}$$

である。((6),(7)式の第二項の位相は，正確には不定である。)(2)よりもさらに一般的な$G[n]$の表式でも上述の$\cos 2k_F x$を含む項生じ得て，この吟味は未だ完了していない。強調すべき点は，KohnとShameの方程式(4)のmerit の一つであるFriedel 振動が，(4)を経由せず，(5)より無理なく生じることである。

(5)を用いて，境界をもつ金属に，さらに外から微少外乱(例えば1個のadatomによる)を与えた時のscreeningの問題が論じられ得る。これは，adsorptionの際の，atomと金属の結合エネルギーをatom のおかれた各位置に応じて求めるには，有用な基礎を与える。

References

1) P.Hohenberg and W.Kohn: Phys. Rev 136 B864(1964)。以下，この論文をHKとしてreferする。

2) 1973年春：物理学会講演

3) W.Kohn and L.J.Shame: Phys. Rev 140 A1133(1965)。